

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256058

(P2002-256058A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	2 H 0 8 9
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 H 0 1 7
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	L 4 J 0 0 2
			Z 4 J 0 3 6
			G
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-57322(P2001-57322)

(22)出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 谷内 将浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 国兼 真

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化型エポキシ樹脂組成物および光硬化型表示素子用シール剤

(57)【要約】

【課題】 低硬化収縮性で、硬化性が良好で、接着強度が高く、特に光硬化型接着剤として好適に用いられる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびビスフェノール型エポキシ樹脂、光硬化剤として光カチオン重合開始剤、添加剤として有機ケイ素化合物を少なくとも含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびビスフェノール型エポキシ樹脂の少なくとも 1 つを含有し、光硬化剤として光カチオン重合開始剤を含有し、添加剤として有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 前記有機ケイ素化合物は光照射、加熱および／または加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 前記有機ケイ素化合物はポリシランであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 前記有機ケイ素化合物は、ペルオキシシリル基および／または  $\alpha$ -ケトシリル基を有することを特徴とする請求項 2 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 前記有機ケイ素化合物はシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 2 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 前記シランカップリング剤は、反応基としてエポキシ基を含有する化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 前記シランカップリング剤は、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび／または  $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】 前記有機ケイ素化合物は、前記エポキシ樹脂 100 重量部に対して、0.1-10 重量部添加されていることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】 前記有機ケイ素化合物は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.1-20 重量部添加されていることを特徴とする請求項 3 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】 前記有機ケイ素化合物は、ポリシランおよびシランカップリング剤を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】 前記光カチオン重合開始剤は、オニウム塩であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】 前記光カチオン重合開始剤は、スルホニウム塩であることを特徴とする請求項 11 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】 前記光カチオン重合開始剤は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.1-20 重量部添加されていることを特徴とする請求項 12 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】 前記光カチオン重合開始剤は、シラノール基を生成する有機ケイ素化合物と有機金属化合物の複合触媒であることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 15】 前記有機金属化合物は、アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項 14 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 16】 前記エポキシ樹脂は、脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂を有し、固形または半固形であることを特徴とする請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 17】 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、少なくともビスフェノール A 型エポキシ樹脂を有し、当該ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、液状と固形または半固形であることを特徴とする請求項 16 に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 18】 光増感剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 19】 ポリオール化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 20】 イオン捕捉剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 から 19 のいずれか 1 項に記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 21】 少なくとも脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、少なくとも光カチオン重合開始剤を含む硬化剤と、イオン捕捉剤とを含有することを特徴とする光硬化型表示素子用シール剤。

【請求項 22】 前記光カチオン重合開始剤は、少なくとも芳香族スルホニウム塩であることを特徴とする請求項 21 に記載の光硬化型表示素子用シール剤。

【請求項 23】 前記脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂は、少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 21 または 22 に記載の光硬化型表示素子用シール剤。

【請求項 24】 光増感剤をさらに含有することを特徴とする請求項 21 から 23 のいずれか 1 項に記載の光硬化型表示素子用シール剤。

【請求項 25】 前記エポキシ樹脂は、ポリオール化合物を含有することを特徴とする請求項 21 から 24 のいずれか 1 項に記載の光硬化型表示素子用シール剤。

【請求項 26】 前記エポキシ樹脂は、有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする請求項 21 から 25 のいずれか 1 項に記載の光硬化型表示素子用シール剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低硬化収縮性光硬化型エポキシ樹脂組成物に関し、特に硬化促進効果を有する光硬化型エポキシ樹脂組成物に関する。また、本発明は、表示素子（有機EL素子や液晶表示素子等）、特に液晶表示素子に用いられるシール剤に関するものであり、特にプラスチックフィルム基板を使用する液晶表示素子に用いられる光硬化型表示素子用シール剤に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、紫外線照射によって硬化する樹脂組成物が接着剤、コーティング剤等として各種の分野で用いられるようになってきている。この樹脂組成物は、特に、微細な部品接着に使用される。従って、硬化接着の際に硬化収縮が大きいと部品の接合ずれを引き起こしてしまう。そこで、紫外線硬化型樹脂組成物には、硬化時の低硬化収縮性が要求されている。

【0003】紫外線硬化型樹脂組成物としては、例えば、脂環式エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とから選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂、カチオン性紫外線重合開始剤、エポキシ基を有するシランカップリング剤とを含有する紫外線硬化型エポキシ樹脂組成物、ビスフェノール型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分、カチオン性光重合開始剤、シランカップリング剤および屈折率1.54～1.56のシリカ粉末を含有する光硬化性樹脂組成物などが知られているこれらの組成物は、紫外線のみで硬化するが、実際には完全に硬化が進行しないことが極めて多いため、接着強度が低いものになってしまう。ここで、この組成物にシリカ粉末添加することで収縮率を低下させることができるが、接着強度がさらに低下したり、硬化物が硬くて脆くなってしまうため、実用上問題がある。

【0004】また、他の光硬化型樹脂組成物としては、例えば、フッ素系エポキシ樹脂に無機充填剤を多量に添加し収縮率を低下させた樹脂組成物、脂環式エポキシ樹脂を主成分とする耐熱光学樹脂なども知られている。しかし、これらの組成物は、硬化物が硬く脆くなるために実用上問題がある。湿気硬化付与の紫外線硬化型シリコン系接着剤も知られているが、紫外線で仮硬化後、湿気で本硬化を行うため、低収縮性ではあるが、本硬化に非常に時間がかかり効率が極めて悪い。

【0005】このように、硬化性良好で、かつ低収縮性な硬化物を与える樹脂組成物が得られていない。また、アクリル系紫外線硬化樹脂では10%以上の大きな硬化収縮性を有し、無機充填剤を添加しても硬化収縮率を5%以下にすることは困難である。従って、実際のところ、これらの組成物は、種々要求仕様には対応できていないのが現状である。

【0006】また、液晶表示素子の基板としては、従来から主としてガラス基板が用いられたが、近年、軽量

化、大型化、強度の改善あるいは曲面表示などの観点から、可撓性を有するプラスチックフィルムを基板とした液晶表示素子が注目されている。プラスチックフィルム基板液晶表示素子においては、通常のガラス基板液晶表示素子と同様に、極めて高度な物性が要求される。すなわち、セルを構成している材料同士が強固に結合され、高い気密性能を保有していなければならない。また、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性にも優れたものでなくてはならない。このような接着においてガラス基板を用いた液晶表示素子の場合、潜在性硬化剤を用いたエポキシ系シール剤、低融点ガラス等の無機系シール剤が使用されており、満足のいくシール特性が得られている。

【0007】しかし、これらのシール剤は、硬化温度150～180℃という高温処理を必要とするため、プラスチックフィルム基板に適用した場合には基板が処理温度に耐えることができず変形してしまうという問題がある。また、硬化物がプラスチックフィルムに対して十分な接着強度が得られないという問題もある。

【0008】また、プラスチックフィルム基板に適用した低温硬化を目指したシール剤は、単純に従来の液晶シール材に促進剤を増量したものが多く、保存安定性および電気的信頼性に劣るものが多く、未だ優れた特性を持つシール剤は得られていない。

【0009】例えば、プラスチックフィルム基板液晶表示素子用のシール剤として、付加重合タイプのシリコン系シール剤が提案されている。このシリコン系シール剤は、プラスチックフィルムに対する接着性に優れ、フレキシビリティの高い液晶パネルを実現できる。しかしながら、シリコン系材料は、ガスや水蒸気をよく通す性質があるため、高蒸気圧の液晶成分を透過し、特に高温信頼性に問題がある。

【0010】また、特開昭60-26081号公報には、ウレタン結合を有するエポキシ樹脂、分子中に水酸基を有するエポキシ樹脂、イソシアネート化合物、極性溶媒および吸湿性の少ない溶媒の混合溶媒とからなるプラスチック液晶表示素子用シール剤が提案されているが、極性溶媒の吸湿性のためにイソシアネート化合物を使用する際の作業環境に制約があり、また、溶媒を蒸発させてから貼合せる必要があることから工程数が増加するという問題がある。

【0011】他にもプラスチックフィルム基板液晶表示素子用のシール剤としては、例えば、特開昭57-32669号公報には熱可塑性樹脂ワニスで基材表面を溶解して、熱圧着するタイプ、特開昭60-69634号公報には内側がシリコン系樹脂で外側がエポキシ系樹脂という二重接着構造にしたタイプ、特開平1-129232号公報には光と熱を併用硬化させるタイプなどが提案されているが、上記問題点を解決するものとは言えない。また、ゴム変性エポキシ樹脂を添加することで、可

機性を与え、プラスチックフィルム基板への接着強度を増加させる試みもあるが、シール剤粘度が高くなり、充填剤の添加量が少なくなり、スクリーン印刷性を損ない、更に加熱硬化時に滲みを生じるという問題もある。また、液晶セルの信頼性を低下させ、硬化物が膨潤し、接着強度を劣化させるものもある。

【0012】また、近年、シール剤組成物中の液晶表示素子への影響も考慮されてきており、例えば、特開平6-73164号公報では電氣的信頼性向上や滲み防止のためにエポキシ樹脂、有機ヒドロジド化合物、ゴム、充填剤、溶剤の液晶封止用樹脂組成物の不純物濃度を1重量%未満と規定しているものもある。しかし、プラスチックフィルム液晶用シール剤の場合、シール剤に溶剤が混入していると、プラスチックフィルム基板によっては溶剤に影響を及ぼされるものもあり好ましくはない。また、溶剤を使用するとシール剤組成から溶剤を完全に揮発させる高い温度での溶剤乾燥を行う必要があり、プラスチックフィルム基板に歪みが生じる可能性や製造工程が一工程増加しコストアップにもつながる。乾燥温度が低いと硬化後の組成物に溶剤が不純物として残る可能性が高い。

【0013】また、最近では表示機能の多様化と種々使用環境に対応するために高信頼性に更に厳しい要求をされてきており、上記のようなシール剤はこの要求に対して不十分であるという問題もある。つまり、セルギャップ縮小化、パネルの大型化への移行などの要求により、より高信頼性を有し、液晶、水分、熱等に対する物理的・化学的安定性の良好な、滲みの少ないシール剤が求められている。

【0014】近年、特に大型化への要求に対して、光硬化型のシール剤も開発されてきているが、アクリル系接着剤の場合、硬化が不十分で未反応モノマーによる配向不良を引き起こしたり、アクリル系モノマーの臭気などの環境上の問題が出てきており、有効な接着剤がない。また、エポキシ系接着剤の光硬化型接着剤ではガラス基板への接着性は良いものの、硬化の際にイオン性不純物が出て、液晶の抵抗値を下げ、表示不良を引き起こす。このようなイオン性不純物は種々電極等を腐食する可能性もあり、有機EL表示素子や液晶表示素子には不適である。また、硬化物が硬く、プラスチックフィルム基板には接着しづらいという問題もある。実際のところ、種々要求仕様には対応できていないのが現状である。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、鋭意検討した結果、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を見出した。すなわち、本発明は、低硬化収縮性で、硬化性が良好で、接着強度が高く、特に光硬化型接着剤として好適に用いられる光硬化型エポキシ樹脂組成物（光硬化型表示素子用シール剤）を提供すること

を目的とする。より詳しくは、以下の点を目的とする。

【0016】1) エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびビスフェノール型エポキシ樹脂、光硬化剤として光カチオン重合開始剤、添加剤として有機ケイ素化合物を少なくとも含有することで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0017】2) 有機ケイ素化合物が光照射および/または加熱および/または加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることで硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0018】3) シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がポリシランであることで、硬化性、反応性を向上させ、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特にこれらポリシランが酸化される際に酸素等を取り込み、その体積が膨張するため、硬化に伴う収縮率を更に低減させることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0019】4) シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がペルオキシシリル基および/または $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物を含有することで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特にこのペルオキシシリル基および/または $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物を用いると光照射によるシラノール基の生成が高く、より硬化性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0020】5) 有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特にシラノール基による硬化性向上、特にガラス部材等に対する接着性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0021】6) シランカップリング剤が反応基として、エポキシ基を含有する化合物であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特にエポキシ樹脂組成物の場合、硬化物とのなじみが良く、接着強度を高くすることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0022】7) シランカップリング剤が $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランあるいは $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランであることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特にこれらは光カチオン重合

性が高く、硬化性良好で、ガラス部材等への接着性向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0023】8) 有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部添加されていることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特に0.1-10重量部添加することで、硬化反応性および接着性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0024】9) 有機ケイ素化合物がポリシランであり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-20重量部添加されていることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特に0.1-20重量部添加することで、硬化反応性向上および収縮率低減させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0025】10) シランカップリング剤とポリシランの両者を含むことで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特に照射後の熱硬化接着性向上、収縮性低減に効果のある光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0026】11) 光カチオン重合開始剤がオニウム塩であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0027】12) 光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であることで、特に300nm以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0028】13) 光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部添加されていることで、紫外線硬化性に優れ、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。特に0.1-20重量部添加することで、硬化反応性良好で、照射後の熱反応性も良好で、収縮率低減し得る光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0029】14) 光カチオン重合開始剤がシラノール基を生成する有機ケイ素化合物と有機金属化合物の複合触媒であることで、特に金属等の腐食性を抑制し、硬化性、反応性の良好な、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0030】15) 有機金属化合物がアルミニウム化合物であることで、特に金属等の腐食性を抑制し、硬化性、反応性の良好な、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0031】16) エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂および/またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることで、特に低硬化収縮性で、接着強度が高く、粘度調整の可能な光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0032】17) ビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくともビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂と固形または半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることで、特に硬化性、反応性を向上させ、接着強度も高く、低硬化収縮性である光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0033】18) 光増感剤を少なくとも含有することで、硬化性、反応性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0034】19) 光硬化型エポキシ樹脂組成物にポリオール化合物を添加することで、硬化速度の調整や可撓性が高くなることより接着強度を向上させることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0035】20) イオン捕捉剤を少なくとも含有することで、硬化物中のイオン性物質を抑制でき、金属等の腐食抑制効果のある光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0036】また、本発明は、作業性の良好な、表示素子(有機EL素子や液晶表示素子等)、特に液晶表示素子のガラス基板、更にプラスチックフィルム基板に対して、接着強度に優れ、基板の熱変化に対する追従性、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することを目的とする。より詳しくは、以下のようなシールを提供することを目的とする。

【0037】21) エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂および/またはビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤として光カチオン重合開始剤、および少なくともイオン捕捉剤を含有することで、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することを目的とする。

【0038】22) 光カチオン重合開始剤が少なくとも芳香族スルホニウム塩であることで、特に300nm以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、接着性の良好な、化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬

化型シーラ剤を提供することを目的とする。

【0039】23) 脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることで、部材間の密着・密封性を高め、特に接着強度を向上させた化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シーラ剤を提供することを目的とする。

【0040】24) 光増感剤を添加することで、特に硬化性、反応性を向上させ、接着性の良好な化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シーラ剤を提供することを目的とする。

【0041】25) ポリオール化合物を添加することで、硬化速度の調整や可撓性を高くすることができ、より接着強度を向上させることができ、その中でも特にプラスチックフィルム基板への接着性を向上させる、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シーラ剤を提供することを目的とする。

【0042】26) 有機ケイ素化合物を添加することで、特に硬化を促進させることができ、更に部材間の密着・密封性を高めることができ、その中でも特にガラス基板への接着性を向上させる、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シーラ剤を提供することを目的とする。

【0043】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、請求項1記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物の発明は、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂、光硬化剤として光カチオン重合開始剤、添加剤として有機ケイ素化合物を少なくとも含有することを特徴とする。

【0044】請求項2記載の発明は、請求項1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、有機ケイ素化合物が光照射及び／又は加熱及び／又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることを特徴とする。

【0045】請求項3記載の発明は、請求項1または2の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がポリシランであることを特徴とする。

【0046】請求項4記載の発明は、請求項2の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がペルオキシシリル基及び／又はα-ケトシリル基を有するケイ素化合物を含有することを特徴とする。

【0047】請求項5記載の発明は、請求項2の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であることを特徴とする。

【0048】請求項6記載の発明は、請求項5の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、シランカップリング剤

が反応基として、エポキシ基を含有する化合物であることを特徴とする。

【0049】請求項7記載の発明は、請求項5または6の請求項6記載の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、シランカップリング剤がγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランあるいはβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランであることを特徴とする。

【0050】請求項8記載の発明は、請求項5から7のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部添加されていることを特徴とする。

【0051】請求項9記載の発明は、請求項3の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、有機ケイ素化合物が請求項3のポリシランであり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-20重量部添加されていることを特徴とする。

【0052】請求項10記載の発明は、請求項1または2の光硬化型エポキシ樹脂組成物であって、シランカップリング剤と請求項3のポリシランの両者を含むことを特徴とする。

【0053】請求項11記載の発明は、請求項1から10のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光カチオン重合開始剤がオニウム塩であることを特徴とする。

【0054】請求項12記載の発明は、請求項11の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であることを特徴とする。

【0055】請求項13記載の発明は、請求項12の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-20重量部添加されていることを特徴とする。

【0056】請求項14記載の発明は、請求項1から11のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光カチオン重合開始剤がシラノール基を生成する有機ケイ素化合物と有機金属化合物の複合触媒であることを特徴とする。

【0057】請求項15記載の発明は、請求項14の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、有機金属化合物がアルミニウム化合物であることを特徴とする。

【0058】請求項16記載の発明は、請求項1から15のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂及び／またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0059】請求項17記載の発明は、請求項16の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、ビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくともビスフェノールA型エポキシ

樹脂であり、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂と固形または半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0060】請求項18記載の発明は、請求項1から17のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光増感剤を少なくとも含有することを特徴とする。

【0061】請求項19記載の発明は、請求項1から18のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、光硬化型エポキシ樹脂組成物にポリオール化合物を添加することを特徴とする。

【0062】請求項20記載の発明は、請求項1から19のいずれか1の光硬化型エポキシ樹脂組成物において、イオン捕捉剤を少なくとも含有することを特徴とする。

【0063】請求項21記載の光硬化型表示素子用シール剤の発明は、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂及び／またはビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤として光カチオン重合開始剤、及び少なくともイオン捕捉剤を含有することを特徴とする。

【0064】請求項22記載の発明は、請求項21の光硬化型表示素子用シール剤において、光カチオン重合開始剤が少なくとも芳香族スルホニウム塩であることを特徴とする。

【0065】請求項23記載の発明は、請求項21または22の光硬化型表示素子用シール剤において、脂環式エポキシ樹脂及び／またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0066】請求項24記載の発明は、請求項21から23のいずれか1の光硬化型表示素子用シール剤において、エポキシ樹脂組成物に光増感剤を添加することを特徴とする。

【0067】請求項25記載の発明は、請求項21から24のいずれか1の光硬化型表示素子用シール剤において、エポキシ樹脂組成物にポリオール化合物を添加することを特徴とする。

【0068】請求項26記載の発明は、請求項21から25のいずれか1の光硬化型表示素子用シール剤において、エポキシ樹脂組成物に有機ケイ素化合物を添加することを特徴とする。

#### 【0069】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る光硬化型エポキシ樹脂組成物および光硬化型表示素子用シール剤を詳細に説明する。まず、本発明にかかる光硬化型エポキシ樹脂組成物について説明する。

【0070】（光硬化型エポキシ樹脂組成物）本発明は、上記の問題点を解決するため鋭意検討した結果、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびビスフェノール型エポキシ樹脂、光硬化剤として光カチオン重合開始剤、添加剤として有機ケイ素化合物を少なくとも含有

することによって、低硬化収縮性で、接着強度が高く、硬化性が高く、位置精度が高く、位置ずれの少ない光硬化型エポキシ樹脂組成物を見出し、本発明に至った。なお、他の接着剤主剤に比べ、エポキシ樹脂は硬化収縮率が小さく、微細接着に有効である。以下に本発明を具体的に説明する。

【0071】本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが挙げられる。特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する場合、市販ビスフェノールA型エポキシ樹脂の種類が豊富で要求特性に応じて使い分けことができ、接着強度を向上させるので好ましい。

【0072】また、脂環式エポキシ樹脂としては、例えば4～7員環の環状脂肪族基を有する脂環式エポキシ化合物があげられ、例えば4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルー3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート、ビスー(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、(2, 3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジオキサイド等の5員環や6員環の環状脂肪族基とエポキシ基をそれぞれ1～2個有する脂環式エポキシ化合物が好ましい。また、多官能脂環式エポキシ樹脂、3官能、4官能の脂環式エポキシ樹脂を使用しても良く、架橋密度を向上させることができ、硬化性を向上させることもできる。

【0073】特に、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイドを使用すると低粘度であるため配合物の粘度調整に有効であり、光カチオン重合性も高いので、硬化性に優れる。また、メチル基が立体障害となり、類似構造のビニルシクロヘキセンジオキサイドよりも反応性を抑制しているので、反応速度を制御しやすく、硬化収縮性も制御できる。また、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペートを併用することで、可撓性を付与することができ、接着強度を向上することができる。これらの理由でメチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイドおよびビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペートを使用することが好ましい。更に希釈効果のあるメチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイドは固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂混合の際に特に有効である。

【0074】脂環式エポキシ樹脂はカチオン重合反応性



がビスフェノール型エポキシ樹脂よりも高く、硬化反応性を向上させるのに有効である。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂は脂環式エポキシ樹脂に比べて、接着強度高くできる。更にこの脂環式エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂を混合することで、混合比によって硬化反応を制御することが可能となり、所要の接着条件に合わせることもできる。硬化反応を抑制することで結果として硬化収縮率を低下させることができる。

【0075】また、固形または半固形エポキシ樹脂として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂としてはワックス状脂環式可撓性エポキシ樹脂（ダイセル化学社製：セロキサイド2085）、脂環式固形エポキシ樹脂（ダイセル化学社製：EHPE3150）等が挙げられ、これらも混合して用いても良い。また、これら固形または半固形エポキシ樹脂とは液状エポキシ樹脂と混合するのが好ましい。混合は例えば、加熱した液状エポキシ樹脂中に粉碎した固形エポキシ樹脂を投入し、溶解する。その後、放冷して、混合エポキシ樹脂を得る。場合によっては、放冷過程で反応性希釈剤などを混合することもある。なお、この場合、固形エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂の混合比は限定されない。

【0076】特に、固形または半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、例えば油化シェル製#1001：エポキシ当量450-500、#1004：エポキシ当量875-975、東都化成製YD-017：エポキシ当量1750-2100、YD-020H：エポキシ当量5000-5500等幅広いエポキシ当量の固形エポキシ樹脂等が挙げられ、これらも混合して用いても良い。これら固形または半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂とは液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂と混合するのが好ましい。混合は例えば、加熱した液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に粉碎した固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂を投入し、溶解する。その後、放冷して、混合エポキシ樹脂を得る。場合によっては、放冷過程で反応性希釈剤などを混合することもある。なお、この場合、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂と液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合比は限定されない。

【0077】また、本発明に用いられる硬化剤は光カチオン重合開始剤であれば良く、常温で液状または固体のものをを用いることができる。例えば、本発明の組成物に使用される有機金属化合物は、光硬化を促進するものであればいなるものであってもよく、例えば、各種の金属錯体、金属酸化物、含金属ハロゲン化物、錯塩等が挙げられる。これらの中でも、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウムなどの金属原子に、アルコキ

シ基、フェノキシ基、アシルオキシ基、 $\beta$ -ジケトンナト基、 $\alpha$ -カルボニルフェノキシ基等が結合している化合物であることが好ましい。これら有機金属化合物と光照射および/または加熱および/または加水分解によってシラノール基を生成する有機ケイ素化合物とを配合することで、硬化促進させることができる。

【0078】前記した金属原子のうちアルミニウムは、その有機金属化合物が、光硬化速度を高めるのに有用であるため、特に好ましい。このような有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリアセトキシアルミニウム、トリスエアラトアルミニウム、トリブチラトアルミニウム、トリブロピオナトアルミニウム、トリイソブロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリスジエチルマロラトアルミニウムなどが挙げられる。また、これらアルミニウム化合物と光照射および/または加熱および/または加水分解によってシラノール基を生成する有機ケイ素化合物とを配合することで、硬化促進させることができる。これらの有機金属化合物は、単独もしくは2種以上を適宜に組合せて用いることができる。その配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。この配合量が0.001重量部の場合には充分な硬化特性が得られず、10重量部を超えるとコスト高や密着性の低下を招く。これら有機金属化合物は他カチオン重合性開始剤に比べ、イオン性不純物を抑制できるため、加熱や経時の硬化物の特性劣化や金属等の腐食現象を防止することができる。

【0079】また、他光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩を挙げることできる。芳香族ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（4-ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0080】芳香族スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4,4'-ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオ



ロホスフェート、4, 4'-ビス〔ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス〔ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、7-〔ジ(p-トルイル)スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7-〔ジ(p-トルイル)スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート、4-(p-ter-ブチルフェニルカルボニル)-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロアンチモネート、4-(p-ter-ブチルフェニルカルボニル)-4'-ジ(p-トルイル)スルホニオ-ジフェニルスルフィド-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に芳香族スルホニウム塩は300nm以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、接着強度を良好とする硬化物を与えることができるため、好ましく用いる。

【0081】また、特に、芳香族スルホニウム/六フッ化アンチモン塩系開始剤のうち、旭電化製SP-170は厚膜硬化性があり、接着剤として配合するには好ましい。これらの光カチオン重合開始剤は単独あるいは混合して使用してもよい。光カチオン重合開始剤を使用することで、常温硬化による接着が可能となり、部材の耐熱性あるいは膨張による歪を考慮する必要が減少し、部材を良好に接着することができる。また、光カチオン重合開始剤は光で触媒的に作用するため、エポキシ樹脂に混合しても保存安定性に優れ、作業性が良い。

【0082】光カチオン重合開始剤の配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは3~15重量部である。1重量部未満であると硬化が不十分となり、接着強度不足となる。また、20重量部以上であると硬化物中のイオン性物質が多くなり、構成部材が金属である場合、部材を腐食する可能性が高く、好ましくない。また、場合によっては熱カチオン重合開始剤も併用して使用することが可能である。

【0083】光増感剤としては、例えばカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過氧化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。具体的な光増感剤としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、α, α-ジメトキシ-α-フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

等のベンゾフェノン誘導体；2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロルアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体；α, α-ジエトキシアセトフェノン；ベンジル；フルオレノン；キサントン；ウラニル化合物；ハロゲン化合物等が挙げられ、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも混合して使用しても良い。光増感剤は光カチオン重合エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に0.1~20重量部含有することで効果が増し、有効である。光増感剤を使用することで、光硬化性、光反応性が向上し、接着強度を向上させることができる。特に光増感剤としてベンゾフェノンを使用すると光硬化反応速度を制御でき、条件に応じた硬化接着が可能となる。

【0084】また、他の添加剤として、種々ポリオール化合物、分子に2個以上の水酸基を有する化合物を添加することができ、これらは硬化速度の調整や可撓性が高くなることより接着強度を向上させることができる。分子中に2個以上の水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基以外の酸性基の存在しないものが好ましく、例えば水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物、ポリカプロラクトンポリオール化合物、フェノール性水酸基を有するポリオール化合物、ポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。これら化合物の混合量としてはエポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤、添加剤の総量を100重量部とした場合に60重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

【0085】これらの化合物の分子量は48以上、好ましくは62以上、さらに好ましくは200以上であり、1000以下程度である。

【0086】また、本発明に用いられるイオン捕捉剤としては、例えば粉末状のビスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタン系、ズズ系およびこれらの混合系等の無機化合物を挙げることができる。例えば、東亜合成(株)製、イオン捕捉剤、品名、IXE-300(アンチモン系/両イオン捕捉剤)、IXE-500(ビスマス系/陰イオン捕捉剤)、IXE-600(アンチモン、ビスマス混合系/両イオン捕捉剤)、IXE-700(マグネシウム、アルミニウム混合系)、IXE-800(ジルコニウム系/陰イオン捕捉剤)、IXE-1100(カルシウム系)等を挙げることができる。これらイオン捕捉剤は、部材の腐食防止や硬化物信頼性向上のために混合される。これらは単独、または必要に応じて2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0087】イオン捕捉剤は、光カチオン重合開始剤にもよるが、光カチオン重合開始剤1重量部に対して好ま

しくは2重量部より多く8重量部未満、より好ましくは4重量部以上6重量部以下とする。2重量部以下とすると腐食防止効果や信頼性向上が期待できなくなり、また8重量部以上とすると硬化性が低下し、接着強度不足するので好ましくない。

【0088】また、粘度調整を行うために反応性希釈剤を添加することもできる。反応性希釈剤としては、低粘度なエポキシ反応性希釈剤であれば使用することができる。特に反応性基が2官能以上であることが好ましく、例えば、ジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテル、ポリグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは単独でも用いても、混合して用いても良い。なお、硬化性を向上させる場合は低粘度な脂環式エポキシ樹脂、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド等を用いると良い。固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂を混合する場合は粘度調整が必要であり、有効である。また、2官能以上であれば、硬化物の架橋密度を向上させ、硬化性を向上させることができるので、より好ましい。反応性希釈剤の量は、固形または半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して100重量部以下が好ましい。この量が100重量部を越えると、希釈効果はあるものの、ベースエポキシ樹脂組成物の硬化物のそのものの特性が変化し、接着強度が低下したり、硬化性が低下する。

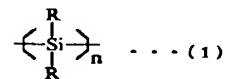
【0089】有機ケイ素化合物としては、加熱および/または光照射によってシラノール基を生成する化合物が有効であり、例としてアルコキシシリル基、アリールオキシシリル基、ペルオキシシリル基および/またはα-ケトシリル基を有する化合物が挙げられる。アルコキシシリル基および/またはアリールオキシ基を有する有機ケイ素化合物は前記の有機アルミニウム化合物と共に使用して、加熱によりエポキシ基の硬化能を発現するものである。また、ペルオキシシリル基および/またはα-ケトシリル基を有する有機ケイ素化合物は前記の有機アルミニウム化合物と共に使用して、光照射および/または加熱によりエポキシ基の硬化能を発現するものである。これらの有機ケイ素化合物のうち、アルコキシシリル基および/またはアリールオキシシリル基を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニルプロポキシシラン、トリフェニルベンジルオキシシラン、トリフェニルフェノキシシラン、ジフェニルトリルメトキシシラン、ジフェニルトリルエトキシシラン、ジ

フェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、(o-ニトロベンジルオキシ)トリフェニルシラン等が挙げられる。ペルオキシシリル基および/またはα-ケトシリル基を有する化合物の具体例としては、tert-ブチルペルオキシトリフェニルシラン、ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ジフェニルシラン、1,1-ジメチルプロピルペルオキシトリフェニルシラン、ジ(1,1-ジメチルプロピルペルオキシ)ジフェニルシラン、1-メチルエチルペルオキシトリフェニルシラン、ジ(1-メチルエチルペルオキシ)ジフェニルシラン、tert-ブチルペルオキシメチルジフェニルシラン、tert-ブチルペルオキシジメチルフェニルシランが挙げられる。α-ケトシリル基を有するものの具体例としては、ベンゾイルトリフェニルシラン、ベンゾイルメチルジフェニルシラン、ベンゾイルジメチルフェニルシラン、アセチルトリフェニルシラン、プロピオニルトリフェニルシラン、アセチルメチルジフェニルシラン、ベンゾイルトリメチルシラン、ベンゾイルメトキシジフェニルシランが挙げられる。これらは1種もしくは2種以上の混合系で使用される。この使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部である。使用量が0.1重量部未満の場合には、十分な硬化特性が得られず、10重量部を超える場合には、コスト高や接着性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0090】また、ポリシランとしては、例えば下記一般式1で表される繰り返し単位を有するポリシランが挙げられる。

【0091】

【化1】



【0092】(但し、nは10以上の整数。Rは水素または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を示し、同一でも異なっても良い。また、アルキル基またはアリール基は酸素、窒素、イオウ、ハロゲンなどの元素を含んでいても良い。)

【0093】上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するホモポリマーでもコポリマーでもよく、他の繰り返し単位とのコポリマーであっても構わない。本発明において、このようなポリシランは光照射または加熱することによって、特に一方のRが水素原子の場合ケイ素原子と水素原子との間の結合が切断された後大気中等の酸素や水分を取りこむことで酸化され、シラノール性水酸基を生成する。Rの一方が水素原子である場合も無い場合のどちらの構造においても、主鎖のSi-Si結合に

についても同様に切断され、その後酸化されてシラノール性水酸基を生成し得る。

【0094】従って、本発明のエポキシ樹脂系組成物では、こうして生成したシラノール性水酸基がエポキシ樹脂に対して高い触媒活性を示し、エポキシ樹脂を非常に短時間、かつ充分な重合効率で硬化させることができる。しかも、上述したようにポリシランが酸化される際に酸素等を取りこむことに起因してその体積が膨張するので、エポキシ樹脂の重合に伴う体積収縮を抑制することができる。また、ポリシランは、電気的特性等の低下の原因となるイオン性不純物となって硬化物中に残留することもないので電気部品の接着に有効である。

【0095】さらに、上記一般式(1)中のRが炭素数6~24の置換もしくは非置換アリール基、または芳香族複素環基であるポリシランが特に好ましく用いられる。これは、上記一般式(1)中のRの両方が例えば水素原子やアルキル基であると、エポキシ樹脂の硬化に当って生成したシラノール性水酸基が相互に反応して触媒活性が失活されやすいのに対し、ケイ素原子に芳香環が直接結合しているとシラノール性水酸基が安定化するので硬化反応を十分に促進させることができる。

【0096】これらの配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは1~5重量部である。0.1重量部未満の場合には、十分な硬化特性が得られず、20重量部を超える場合には、接着性が低下や信頼性に劣るなどの問題を生じる場合がある。

【0097】なお、このようなポリシランは、ナトリウム触媒存在下での $RSiHCl_2$ の還元カップリング反応、チタンあるいはジルコニウム触媒存在下での $RSiH_3$ の脱水素反応、電解重合等によって合成され得る。またここでは、例えば還元カップリング反応によって $R'R''SiCl_2$ (ただし $R'$ 、 $R''$ は水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示す。)と共重合させて、コポリマーを合成することもできる。さらに重合度を制御する観点から、 $RSiHACl$ (ただしAは末端基を示す。)等を適量共重合させてもよい。また、ポリシランの重合度は、5~10,000さらには10~6,000程度であることが好ましい。この理由は、ポリシランの重合度が低い場合、エポキシ樹脂系組成物を光照射によって硬化させる場合、ポリシランが光を吸収しにくく、硬化性が低下する。ポリシランの重合度が高い場合、エポキシ樹脂や有機金属化合物との相溶性が小さくなり、良好な硬化物を与え難い。

【0098】また、これらポリシラン等の有機ケイ素化合物は300~400nmに吸収を示し、水銀ランプの輝線のうち最も強い365nmの光を有効に吸収して励起する。励起したケイ素化合物は光励起電子移動によってオニウム塩の分解を促進する。オニウム塩の分解により生じた酸はエポキシ樹脂の硬化触媒として作用する。

オニウム塩との併用により硬化促進をすることができる。従って、特にスルホニウム塩と併用することで、長波長の光を用いて厚膜でも光硬化することができる。しかも、光硬化により得られる硬化物は機械的特性に優れている。なお、本発明の樹脂組成物は光硬化後に加熱硬化することにより、更に硬化促進をし、接着強度や硬化特性の向上を図ることができる。

【0099】また、加水分解によってシラノール基を生成する化合物としてのシランカップリング剤が挙げられ、例えば次のようなものが挙げられる。特にガラス部品への接着にはシランカップリング剤を使用することでガラス部材への濡れ性が向上し、接着強度が向上する。しかし、アミノシランカップリング剤はカチオン重合を阻害するので、硬化性が劣り、接着強度も出ないので、好ましくはない。具体的には効果的なシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン等のビニルシランカップリング剤、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシランカップリング剤、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の一般式  $RSi(OR')$

3 [式中、Rは1個または2個以上のハロゲン原子が置換してもよい炭素数1~4程度の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を示し、 $R'$ は炭素数1~4程度の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を示す。]で表されるアルキルトリアルコキシシラン等を挙げることができる。なお、特にこれらに限定されるものではない。

【0100】特に、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤が光硬化型エポキシ樹脂組成物に配合されるとなじみやすく、接着強度を向上させることができる。

【0101】また、より加水分解性が高く、よりシラノール基を生成しやすい $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを配合することが好ましく、生成したシラノール基が活性でエポキシ樹脂とより反応しやすく、またエポキシ基を持つためにエポキシ樹脂と相溶、反応するため良好な硬化物を与える。更に、シラノール基がガラス面等と結合し、接着力を高めるので特に好ましい。

【0102】これらシランカップリング剤の添加量は、本発明の光硬化型エポキシ樹脂組成物により大きく変化

するが、光硬化型エポキシ樹脂組成物の合計を 100 重量部とした際、0.1-10 重量部が好ましい。0.1 重量部未満だと、濡れ性低下や硬化促進効果に劣り、接着強度が低下する。また、10 重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、接着強度や信頼性が低下する。

【0103】また、これらシランカップリング剤と前述のポリシランと併用することで、更に硬化促進と濡れ性向上や可撓性付与により接着性を向上させることができる。配合はそれぞれの配合量の合計がエポキシ樹脂 100 重量部に対して、0.1-10 重量部が好ましい。0.1 重量部未満だと、濡れ性低下や硬化促進効果に劣り、接着強度が低下する。また、10 重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、硬化性が低下し、接着強度や信頼性が低下する。

【0104】光硬化型エポキシ樹脂組成物の粘度調整も混合量で任意に調整でき、塗工、ポッティングなどの作業性を良好にする。これら配合は各々相互に作用し、硬化前の粘度制御や、光硬化性、後加熱硬化性や硬化収縮性、接着性に効果があり、各配合種のみでは発現しにくい特性をも達成できる。その光硬化型エポキシ樹脂組成物の硬化方法、接着方法について、更に詳しく説明する。

【0105】まず、光硬化型エポキシ樹脂組成物の紫外線照射量についてであるが、エポキシ樹脂組成物により変化するため、それぞれの硬化条件によって、決定する。光硬化型エポキシ樹脂組成物が硬化する照射量であれば良く、硬化物の接着強度が良好である硬化条件を満たしていれば良い。しかし、これらエポキシ樹脂系の光硬化では光照射のみでは完全に硬化することが難しく、光照射後に加熱により完全に反応を終了させる必要がある。完全に硬化はせずとも接着強度はある程度出るが、完全に硬化しないと強度的には弱いものである。また、完全硬化でないと未反応物質が場合によっては出てくる可能性があり、好ましくない。そこで、光照射後に加熱処理し、完全に硬化を終了させることが好ましい。

【0106】熱アフターキュアは通常のエポキシ樹脂組成物の硬化温度域で良い。例えば常温～150℃で30分-7日間の範囲が好適である。光硬化型エポキシ樹脂組成物の配合により変化するが、特に高い温度域であればあるほど光照射後の硬化促進に効果があり、短時間の熱処理で効果がある。また、低温であればあるほど長時間の熱処理を要する。このような熱アフターキュアすることで、水分や被着有機物をエージング処理になるという効果も出る。

【0107】なお、ポットライフは光カチオン重合開始剤を配合しており、光照射がなければ、重合は開始しにくく、長く、作業性が良い。また、これらエポキシ樹脂組成物の塗布方法について述べると、各部位、部材によって異なるが、一般に使用される均一塗工方法であれば良く、例えばスクリーン印刷法、スピンコート法、転写

法、ディスペンサー方式などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら方法にあわせた粘度調整を本発明の光硬化型エポキシ樹脂組成物はすることができ、有効である。例えば、ポッティング接着をするために、ディスペンサー方式で使用する場合は高粘度が要求されるが、固形もしくは半固形ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等固形もしくは半固形のエポキシ樹脂の配合比を増加することで達成できる。

【0108】また、特に部材を接着する際に光があたらず、硬化反応が進み難い場合には、この光硬化型エポキシ樹脂組成物は光照射後に熱処理することができ、完全に反応を終了させることができるので、接着強度も高く、未反応物で他部品に悪影響を及ぼすこともない。このように用途に合わせた接着が可能となる。次に、本発明に係る光硬化型表示素子用シール剤について説明する。

【0109】（光硬化型表示素子用シール剤）本発明は、上記の問題点を解決するため鋭意検討した結果、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤として光カチオン重合開始剤、および少なくともイオン捕捉剤を含有することによって、作業性の良好な、表示素子（有機 EL 素子や液晶表示素子等）、特に液晶表示素子のガラス基板、更にプラスチックフィルム基板に対して、接着強度に優れ、部材間の密着性・密封性を高め、基板の熱変化に対する追従性、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を見出し、本発明に至った。なお、他の接着剤主剤に比べ、エポキシ樹脂は硬化収縮率が小さく、微細な精度の必要な光硬化接着に特に有効である。以下に本発明を具体的に説明する。

【0110】本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂などが挙げられる。また、脂環式エポキシ樹脂としては、例えば 4-7 員環の環状脂肪族基を有する脂環式エポキシ化合物があげられ、例えばリモノジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルー 3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス-(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、(2, 3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジオキサイド等の 5 員環や 6 員環の環状脂肪族基とエポキシ基をそれぞれ 1-2 個有する脂環族エポキシ化合物が好ましい。また、多官能脂環式エポキシ樹脂、3 官能、4 官能の脂環

式エポキシ樹脂を使用しても良く、架橋密度を向上させることができ、膨潤性などの化学的特性や耐液晶性など電気的特性を向上させることもできる。

【0111】また、オキセタン環を有する脂環式エーテル化合物も使用することができ、例えば3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン等があげられる。脂環式エポキシ樹脂はカチオン重合反応性がビスフェノール型エポキシ樹脂よりも高く、硬化反応性を向上させるのに有効である。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂は脂環式エポキシ樹脂に比べて、接着強度高くできる。更にこの脂環式エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂を混合することで、混合比によって硬化反応を制御することが可能となり、所要の接着条件に合わせることができる。

【0112】また、他のエポキシ樹脂としては、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂 (CTBN, ATBN等による変性)、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、液状ウレタン樹脂添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。これらは単独で用いても、混合して用いても良い。特に、可撓性エポキシ樹脂はエポキシ樹脂に添加して使用すると、反応性を落とさずに、接着強度を向上させることができる。可撓性エポキシ樹脂を用いた場合、硬化物が他のエポキシ樹脂単独に比べ、硬化物に可撓性があるため、接着強度が高くなる。また、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコール系エポキシ樹脂はビスフェノール系に比べ、硬化性はやや劣る反面、ポットライフを長くすることができ、作業性も向上する。

【0113】また、固形または半固形エポキシ樹脂として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂としてはワックス状脂環式可撓性エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製: セロキサイド2085)、脂環式固形エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製: EHP E3150) 等が挙げられ、これらも混合して用いても良い。また、これら固形または半固形エポキシ樹脂とは液状エポキシ樹脂と混合するのが好ましい。混合は例えば、加熱した液状エポキシ樹脂中に粉碎した固形エポキシ樹脂を投入し、溶解する。その後、放冷して、混合エポキシ樹脂を得る。場合によっては、放冷過程で反応性希釈剤などを混合することもある。なお、この場合、固形エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂の混合比は限定されない。

【0114】また、本発明に用いられる硬化剤は光カチオン重合開始剤であれば良く、常温で液状または固体のものを用いることができる。例えば、芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩を挙げることができる。芳香族ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ (4-ノニルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0115】芳香族スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、4, 4'-ビス [ジフェニルスルホニオ] ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス [ジ (β-ヒドロキシエトキシ) フェニルスルホニオ] ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス [ジ (β-ヒドロキシエトキシ) フェニルスルホニオ] ジフェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、7- [ジ (p-トルイル) スルホニオ] -2-イソプロピルチオキサントニヘキサフルオロアンチモネート、7- [ジ (p-トルイル) スルホニオ] -2-イソプロピルチオキサントニテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート、4- (p-ter-ブチルフェニルカルボニル) -4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロアンチモネート、4- (p-ter-ブチルフェニルカルボニル) -4'-ジ (p-トルイル) スルホニオ-ジフェニルスルフィド-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0116】これらの光カチオン重合開始剤は単独あるいは混合して使用してもよい。光カチオン重合開始剤を使用することで、常温硬化が可能となり、部材の熱膨張率の差による接着時の剥がれ、歪みを起こすことなく、良好に接着することができる。また、光カチオン重合開始剤は触媒的に作用するため、エポキシ樹脂に混合して使用する量が少なく済み、部材を接着する際の未硬化物やイオン性物質などの不純物を減じることができ、電気特性も良好となる。

【0117】特に、芳香族スルホニウム塩は300nm以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、接着性を良好とする硬化物を与えることができ、好ましい。

【0118】光カチオン重合開始剤の配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1~20重量部、好まし

くは3～15重量部である。1重量部未満であると硬化が不十分となり、接着強度不足となる。また、20重量部以上であると硬化物中のイオン性物質が多くなり、耐液晶性等の電気特性や構成部材を腐食する可能性が高く、好ましくない。また、場合によっては熱カチオン重合開始剤も併用して使用することが可能である。

【0119】本発明に用いられるイオン捕捉剤としては、例えば粉末状のビスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタン系、ズズ系およびこれらの混合系等の無機化合物を挙げることができる。例えば、東亜合成(株)製、イオン捕捉剤、品名、IXE-300(アンチモン系/両イオン捕捉剤)、IXE-500(ビスマス系/陰イオン捕捉剤)、IXE-600(アンチモン、ビスマス混合系/両イオン捕捉剤)、IXE-700(マグネシウム、アルミニウム混合系)、IXE-800(ジルコニウム系/陰イオン捕捉剤)、IXE-1100(カルシウム系)等を挙げることができる。これらイオン捕捉剤は、部材の腐食防止や硬化物の耐液晶性などの電気特性向上のために混合される。これらは単独、または必要に応じて2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0120】イオン捕捉剤は、光カチオン重合開始剤にもよるが、光カチオン重合開始剤1重量部に対して好ましくは2重量部より多く8重量部未満、より好ましくは4重量部以上6重量部以下とする。2重量部以下とすると電気特性が不良となり、また8重量部以上とすると硬化性が低下し、接着強度不足するので好ましくない。

【0121】また、光増感剤としては、例えばカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過流化合物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。具体的な光増感剤としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン；ベンジル；フルオレノン；キサントン；ウラニル化合物；ハロゲン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも混合して使用しても良い。光増感剤は光カチオン重合エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に0.1～20重量部含有することで効果が増し、有効である。光増感剤を使用するこ

とで、光硬化性、光反応性が向上し、接着性や電気特性を向上させることができる。

【0122】また、他の添加剤として、種々ポリオール化合物、分子に2個以上の水酸基を有する化合物を添加することができ、これらは硬化速度の調整や可撓性が高くなることより接着強度を向上させることができる。分子中に2個以上の水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基以外の酸性基の存在しないものが好ましく、例えば水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物、ポリプロラクトンポリオール化合物、フェノール性水酸基を有するポリオール化合物、ポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。これら化合物の混合量としてはエポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤、イオン捕捉剤の総量を100重量部とした場合に60重量部以下、好ましくは50重量部以下である。これらの化合物の分子量は48以上、好ましくは62以上、さらに好ましくは200以上であり、1000以下程度である。

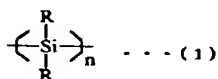
【0123】本発明における有機ケイ素化合物としては、加熱および/または光照射によってシラノール基を生成する化合物が有効であり、例としてアルコキシシリル基、アリールオキシシリル基、ペルオキシシリル基および/または $\alpha$ -ケトシリル基を有する化合物が挙げられる。アルコキシシリル基および/またはアリールオキシ基を有する有機ケイ素化合物は前記の有機アルミニウム化合物と共に使用して、加熱によりエポキシ基の硬化能を発現するものである。また、ペルオキシシリル基および/または $\alpha$ -ケトシリル基を有する有機ケイ素化合物は前記の有機アルミニウム化合物と共に使用して、光照射および/または加熱によりエポキシ基の硬化能を発現するものである。これらの有機ケイ素化合物のうち、アルコキシシリル基および/またはアリールオキシシリル基を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニルプロポキシシラン、トリフェニルベンジルオキシシラン、トリフェニルフェノキシシラン、ジフェニルトリルメトキシシラン、ジフェニルトリルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、(*o*-ニトロベンジルオキシ)トリフェニルシラン等が挙げられる。ペルオキシシリル基および/または $\alpha$ -ケトシリル基を有する化合物の具体例としては、*tert*-ブチルペルオキシトリフェニルシラン、ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ジフェニルシラン、1,1-ジメチルプロピルペルオキシトリフェニルシラン、ジ(1,1-ジメチルプロピルペルオキシ)ジフェニルシラン、1-メチルエチルペルオキシトリフェニルシラン、ジ(1-メチルエチ

ルペルオキシ) ジフェニルシラン、tert-ブチルペルオキシメチルジフェニルシラン、tert-ブチルペルオキシジメチルフェニルシランが挙げられる。α-ケトシリル基を有するものの具体例としては、ベンゾイルトリフェニルシラン、ベンゾイルメチルジフェニルシラン、ベンゾイルジメチルフェニルシラン、アセチルトリフェニルシラン、プロピオニルトリフェニルシラン、アセチルメチルジフェニルシラン、ベンゾイルトリメチルシラン、ベンゾイルメトキシジフェニルシランが挙げられる。これらは1種もしくは2種以上の混合系で使用される。この使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部である。使用量が0.1重量部未満の場合には、十分な硬化特性が得られず、10重量部を超える場合には、コスト高や接着性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0124】また、ポリシランとしては、例えば下記一般式1で表される繰返し単位を有するポリシランが挙げられる。

【0125】

【化2】



【0126】(但し、nは10以上の整数。Rは水素または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を示し、同一でも異なっても良い。また、アルキル基またはアリール基は酸素、窒素、イオウ、ハロゲンなどの元素を含んでいても良い。)

【0127】上記一般式(1)で表される繰返し単位を有するホモポリマーでもコポリマーでもよく、他の繰返し単位とのコポリマーであっても構わない。本発明において、このようなポリシランは光照射または加熱することによって、特に一方のRが水素原子の場合ケイ素原子と水素原子との間の結合が切断された後大気中等の酸素や水分を取りこむことで酸化され、シラノール性水酸基を生成する。Rの一方が水素原子である場合も無い場合のどちらの構造においても、主鎖のSi-Si結合についても同様に切断され、その後酸化されてシラノール性水酸基を生成し得る。従って、本発明のエポキシ樹脂系組成物では、こうして生成したシラノール性水酸基がエポキシ樹脂に対して高い触媒活性を示し、エポキシ樹脂を非常に短時間、かつ充分な重合効率で硬化させることができる。しかも、上述したようにポリシランが酸化される際に酸素等を取りこむことに起因してその体積が膨張するので、エポキシ樹脂の重合に伴う体積収縮を抑制することができる。また、ポリシランは、電気的特性等の低下の原因となるイオン性不純物となって硬化物中に残留することもないので電気部品の接着に有効である。

【0128】さらに、上記一般式(1)中のRが炭素数

6~24の置換もしくは非置換アリール基、または芳香族複素環基であるポリシランが特に好ましく用いられる。これは、上記一般式(1)中のRの両方が例えば水素原子やアルキル基であると、エポキシ樹脂の硬化に当って生成したシラノール性水酸基が相互に反応して触媒活性が失活されやすいのに対し、ケイ素原子に芳香環が直接結合しているとシラノール性水酸基が安定化するので硬化反応を十分に促進させることができる。これらの配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは1~5重量部である。0.1重量部未満の場合には、十分な硬化特性が得られず、20重量部を超える場合には、接着性が低下や信頼性に劣るなどの問題を生じる場合がある。また、これらポリシラン等の有機ケイ素化合物は300~400nmに吸収を示し、水銀ランプの輝線のうち最も強い365nmの光を有効に吸収して励起する。励起したケイ素化合物は光励起電子移動によってオニウム塩の分解を促進する。オニウム塩の分解により生じた酸はエポキシ樹脂の硬化触媒として作用する。オニウム塩との併用により硬化促進をすることができる。従って、特にスルホニウム塩と併用することで、長波長の光を用いて厚膜でも光硬化することができる。しかも、光硬化により得られる硬化物は機械的特性に優れている。なお、光硬化後に加熱硬化することにより、更に硬化促進をし、接着強度や硬化特性の向上を図ることができる。

【0129】また、加水分解によってシラノール基を生成する化合物としてのシランカップリング剤が挙げられ、例えば次のようなものが挙げられる。特に、ガラス部品への接着にはシランカップリング剤を使用することでガラス部材への濡れ性が向上し、接着強度が向上する。しかし、アミノシランカップリング剤はカチオン重合を阻害するので、硬化性が劣り、接着強度も出ないので、好ましくはない。具体的には効果的なシランカップリング剤としては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等のビニルシランカップリング剤、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシランカップリング剤、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の一般式  $RSi(OR')$  3 [式中、Rは1個または2個以上のハロゲン原子が置換してもよい炭素数1~4程度の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を示し、R'は炭素数1~4程度の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を示す。]で表されるアルキル



トリアルコキシシラン等を挙げることができる。なお、特にこれらに限定されるものではない。

【0130】特にγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤が光硬化型エポキシ樹脂組成物に配合されるとなじみやすく、接着強度を向上させることができる。

【0131】また、より加水分解性が高く、よりシラノール基を生成しやすいγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを配合することが好ましく、生成したシラノール基が活性でエポキシ樹脂とより反応しやすく、またエポキシ基を持つためにエポキシ樹脂と相溶、反応するため良好な硬化物を与える。更に、シラノール基がガラス面等と結合し、接着力を高めるので特に好ましい。これらシランカップリング剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部が好ましい。0.1重量部未満だと、濡れ性低下や硬化促進効果に劣り、接着強度が低下する。また、10重量部を越えると、接着強度や信頼性が低下する。

【0132】また、粘度調整を行うために反応性希釈剤を添加することもできる。反応性希釈剤としては、低粘度なエポキシ反応性希釈剤であれば使用することができる。特に反応性基が2官能以上であることが好ましく、例えば、ジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテル、ポリグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは単独でも用いても、混合して用いても良い。なお、硬化性を向上させる場合は低粘度な脂環式エポキシ樹脂、リモノジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド等を用いると良い。固形エポキシ樹脂を混合する場合は粘度調整が必要であり、有効である。また、2官能以上であれば、硬化反応で硬化物の架橋密度を向上させ、膨潤性や電気特性を向上させることができるので、より好ましい。反応性希釈剤の量は、固形または半固形エポキシ樹脂100重量部に対して100重量部以下が好ましい。この量が100重量部を越えると、希釈効果はあるものの、ベースエポキシ樹脂組成物の硬化物のそのものの特性が変化し、接着強度が低下したり、膨潤性や電気特性が低下する。

【0133】また、種々充填剤を添加することもできる。無機充填剤としては、カチオン重合性を抑制する塩基性充填剤を使用しなければ、どの無機充填剤を使用しても構わない。また、これら充填剤は光透過性の高いものが好ましいが、本発明におけるエポキシ樹脂と光カチ

オン重合開始剤の配合では、光照射後に光の当たらない部分部分も加熱硬化により硬化接着が可能のため、光透過性に劣る充填剤でも構わない。なお、塩基性充填剤を使用すると硬化不十分、あるいは硬化性にバラツキが生じ、接着強度低下やこれらの中で4%水分散液中のpHが塩基性ではない酸化チタン、シリカを一種または二種以上併用して使用されることが好ましい。例えば、シリカ(R972:pH=4.0-5.5、A200:pH=4.0-4.5等)、酸化チタン(P25:pH=3.5-4.5、T805:pH=3.0-4.0等)が挙げられる。また、これら無機充填剤の粒径は小さい方が好ましく、特に1μ以下、1次粒子が30nm以下程度のものであることが特に好ましい。粒径が1μ以上である場合、微細塗布接着が困難となり、更に硬化接着時における染み出しの防止効果が少なくなる。無機充填剤を混合する場合、エポキシ樹脂組成物の粘度調整が容易にでき、種々塗布粘度に対応することができる。さらに、無機充填剤添加は硬化物の膨潤性を向上させる。これら充填剤を添加する場合の添加量は、本発明にのエポキシ樹脂組成物、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、エポキシ樹脂100重量部に対して、100重量部以内が望ましい。更に硬化物の耐膨潤性の面からもこの範囲内が好ましい。但し、100重量部を越えると、粘度上昇でエポキシ樹脂組成物の塗布性が損なわれる。その上、接着性が劣化する傾向にある。

【0134】なお、充填剤の混合に当たっては、均一分散するために三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。無機充填剤を使用する際にシランカップリング剤およびチタンカップリング剤などを使用することが望ましい。これらのカップリング剤の添加量は、本発明のエポキシ樹脂組成物により大きく変化するが、無機充填剤を添加したエポキシ樹脂組成物の合計を100重量部とした際、5重量部以下が好ましい。また、5重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、結果として接着力や信頼性の低下する。

【0135】他の充填剤として、高分子粒子も使用することができる。例えば具体的にはポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子、ポリウレタン樹脂粒子、フェノール樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等などが挙げられる。特に、これらに限定されるものではない。高分子粒子を使用することで、硬化接着時の染み出しを防止することができ、更に硬化物に可撓性を与えることができ、接着強度が向上する。特に、架橋ポリアクリレート系粒子においてはエポキシ樹脂の硬化の際、流動性の増したエポキシ樹脂をゲル化し、染み出し防止に寄与するだけでなく、柔軟性を硬化物に付与することもでき、接着強度を増加させる効果もある。エポキシ樹脂組成物の粘度調整も混合量で任意に調整でき、塗布工程などの作業性を良好にする。また、理由は不明だが、架橋ポリアクリ

レート系粒子の添加がエポキシ樹脂の硬化を促進する効果もあり、混合しない場合に比べ、硬化促進を可能にしている。

【0136】これら高分子粒子の粒径は小さい方が好ましく、特に1 $\mu$ 以下であることが特に好ましい。粒径が1 $\mu$ 以上である場合、微細塗布接着が困難となり、更に硬化接着時における染み出しの防止効果が少なくなり、接着強度も低下する。

【0137】なお、高分子粒子の混合量としては、染み出し防止の点などからエポキシ樹脂100重量部に対して40重量部以下が好ましい。40重量部を越えると粘度上昇でエポキシ樹脂組成物の塗布性が損なわれる。その上、耐インク性が劣化する傾向にある。また、充填剤の混合に当たっては、均一分散するために三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。なお、これら無機フィラーと高分子粒子は併用して用いることによって、より効果がでる。

【0138】エポキシ樹脂組成物の紫外線照射量は、エポキシ樹脂組成物により変化するため、それぞれの硬化条件によって、決定する。エポキシ樹脂組成物が硬化する照射量であれば良く、硬化物の電気特性、接着強度が良好である硬化条件を満たしていれば良い。部材が紫外線透過性部材で構成されている場合、特に硬化が促進し、有効である。

【0139】その後、熱アフターキュアは通常のエポキシ樹脂組成物の硬化温度域で良い。例えば常温 $\sim$ 130 $^{\circ}$ Cで30分 $\sim$ 7日間、好ましくは室温 $\sim$ 120 $^{\circ}$ Cで60分 $\sim$ 2日間の範囲が好適である。

【0140】なお、ポットライフは光カチオン重合開始剤を配合しており、光照射がなければ、重合は開始しにくく、長く、作業性が良い。また、アフターキュア時間は硬化温度とエポキシ樹脂組成物により変化するが、その組成物の標準硬化温度、時間であることが好ましい。このようなアフターキュアすることで、水分や被着有機物をエージングし、プレ処理になるという効果も出る。また、これらエポキシ樹脂組成物の塗布方法について述べると、各部位、部材によって異なるが、一般に使用される均一塗布方法であれば良く、例えばスクリーン印刷法、スピンコート法、転写法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0141】次に、プラスチックフィルム液晶素子の製造法について説明する。本発明で用いるプラスチックフィルム基板樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ナイロン、ポリアセタール(POM)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、液晶性ポリエステル(LCP)、ポリカーボネート(PC)、変性ポリフェニレンオキシド(変性PPO)、ポリアリレート(PAR)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポ

リエーテルイミド(PEI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド(PI)、ポリアミノビスマレイミド、トリアジン樹脂などが挙げられる。また、基板表面は、透明電極(ITO電極)や配向膜(ポリイミド系配向膜)を付けたものでも、問題はない。

【0142】前記光硬化型表示素子用シール剤を、スクリーン印刷、ディスペンサー等の手法により、プラスチックフィルム基板の上に、適当な膜厚に塗布し、乾燥炉等でプレキュアさせる。その上で、スqueezerとしてギャップ剤を散布したプラスチックフィルム基板を貼り合わせ、エアバッグ等で加圧しながら、紫外線照射機等の手段により周辺や上面から照射し、光硬化させる。なお、シール剤中の固形物最大粒径が5 $\mu$ m未満であるときに特に良好なギャップ保持特性を示す。固形物最大粒径が5 $\mu$ m以上であるときはスクリーン印刷性が低下する場合があります、更に固形物どうしが二次凝集をおこすことによりギャップ保持が困難になる場合があります好ましくない。

【0143】なお、プレキュアとは、シール剤中に含有する溶剤や水分を揮発およびシール剤中の脱泡をさせ、かつその後、プラスチックフィルム基板をあわせ、硬化させる際にシール剤が対向プラスチックフィルム基板の接着部分になじむようレベリングを行なうことである。プレキュアの条件としては、気流中、室温から130 $^{\circ}$ C 2分 $\sim$ 2時間の範囲であり、生産性や経済性および硬化剤特性を考慮すると、60 $\sim$ 110 $^{\circ}$ Cで2 $\sim$ 30分の範囲が好適である。また、光硬化は、シール剤中のエポキシ樹脂と光カチオン重合開始剤との硬化反応を充分行なわせ、かつプラスチックフィルム基板を接着させることを意味する。なお、硬化条件は光照射後、アフターキュアを行うことも可能である。このようなアフターキュアすることで、硬化物の架橋密度向上による膨潤防止や水分や被着有機物や染み出し不純物をエージングし、液晶注入前のプレ処理になるという効果も出る。

【0144】(実施例)以下、本発明を実施例によりさらに詳説するが、本発明は、これら実施例に限定されて解釈されるものではない。

<光硬化型エポキシ樹脂組成物>以下において、「部」と「%」は重量基準である。なお、得られた光硬化型エポキシ樹脂組成物は以下のような試験で評価した。

【0145】(光硬化型エポキシ樹脂組成物評価方法)なお、接着条件は各実施例、比較例に記載した。

(i) 硬化性: ガラス板上に塗布し、高圧水銀灯にて1J/cm<sup>2</sup>照射し、目視評価で硬化したものを○、表面のみ硬化したもの、または表面にべとつきのあるものを△、全く硬化しなかったものを×とした。

(ii) 接着性: 圧縮せん断強度試験

ガラス/ガラス(パイレックス(登録商標)ガラス板: 20mm $\times$ 25mm $\times$ 5mm)を接着(接着面積: 2cm

33

m<sup>2</sup>) 後、1 mm/min の速度で圧縮せん断強度を測定した。

○: 50 kgf/cm<sup>2</sup> 以上、

△: 10-50 kgf/cm<sup>2</sup>

×: 10 kgf/cm<sup>2</sup> 以下

(iii) 接着信頼性: 圧縮せん断強度試験

硬化接着後、サンプルを環境試験 (80°C 4h および 60°C 60% 100h) を実施後、圧縮せん断強度試験を行った。

\*

光硬化型エポキシ樹脂組成物の比重 = (固体比重/液体比重 - 1) X 100

... (2)

【0146】(実施例 1) 下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて 1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件: 150°C 30 分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サン

\*○: 50 kgf/cm<sup>2</sup> 以上

△: 10-50 kgf/cm<sup>2</sup>

×: 10 kgf/cm<sup>2</sup>

(iv) 硬化収縮率 (%) : 電子比重計にて、硬化前後の光硬化型エポキシ樹脂組成物の比重を測定し、下記式 2 を用いて算出し、硬化収縮率が 4% 未満のものを○、4% 以上 - 8% 未満のものを△、8% を超えるものを×とした。

※ブルは 12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱 30 分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

脂環式エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、セロキサイド 2021)

... 34 重量部

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (油化社製、エポト 806L)

... 66 重量部

光カチオン開始剤 (旭電化製、SP-170)

... 5 重量部

光増感剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、イルガキュア 651)

... 1 重量部

有機ケイ素化合物: ベンゾイルメチルジフェニルシラン

... 3 重量部

【0147】(比較例 1)

有機ケイ素化合物: ベンゾイルメチルジフェニルシランを使用しない以外は、実施例 1 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

【0148】(実施例 2) 下記組成の材料を攪拌混合

し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗

★布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて 1 J/cm<sup>2</sup> 照射

後、アフターキュア硬化条件: 150°C 30 分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは 12 J/cm<sup>2</sup> を照射後、150°C 加熱 30 分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

脂環式エポキシ樹脂: メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

(ダイセル化学社製、セロキサイド 3000)

... 34 重量部

脂環式エポキシ樹脂

: ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン) アジペート

(ダイセル化学社製、セロキサイド 2081)

... 10 重量部

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (旭電化製、KRM2410)

... 66 重量部

光カチオン開始剤: 芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

(旭電化製、SP-170)

... 5 重量部

有機ケイ素化合物: ジフェニジメトキシシラン

... 5 重量部

【0149】(比較例 2) 有機ケイ素化合物: ジフェニジメトキシシランを使用しない以外は、実施例 2 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

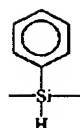
【0150】(実施例 3) 下記組成の材料を上記組成を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて 1 J/cm

2 照射後、アフターキュア硬化条件: 150°C 30 分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは 12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱 30 分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・34重量部  
 脂環式エポキシ樹脂  
 ：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド2081）・・・10重量部  
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
 ・・・56重量部  
 光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
 （旭電化製、SP-172）・・・5重量部  
 有機ケイ素化合物：ポリシラン（下記化合物）平均分子量3000  
 （下記式3の構成（骨格）を有する）・・・2重量部

【0151】

【化3】



・・・(3)

\*に従い、評価した結果を表1に示した。

【0153】（実施例4）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対し

【0152】（比較例3）

有機ケイ素化合物：上記ポリシランを使用しない以外 20 て、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示しは、実施例3と同様にサンプルを作製し、前記評価方法\*

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・30重量部  
 脂環式エポキシ樹脂  
 ：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド2081）・・・20重量部  
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化社製、YL980）  
 ・・・50重量部  
 光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
 （旭電化製、SP-170）・・・5重量部  
 有機ケイ素化合物：ジ-tert-ブチルペルオキシ ジフェニルシラン  
 ・・・5重量部

【0154】（比較例4）

有機ケイ素化合物：上記ジ-tert-ブチルペルオキシ ジフェニルシランを使用しない以外は、実施例4と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0155】（実施例5）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射 40

後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・34重量部  
 脂環式エポキシ樹脂  
 ：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド2081）・・・20重量部  
 液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
 ・・・46重量部  
 光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
 （旭電化製、SP-170）・・・5重量部  
 有機ケイ素化合物：シランカップリング剤：ビニルトリエトキシシラン  
 ・・・2重量部

37

【0156】（比較例5）有機ケイ素化合物：上記シランカップリング剤：ビニルトリエトキシシランを使用しない以外は、実施例5と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0157】（実施例6）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射 \*

脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製、セロキサイド2021）

・・・34重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化社製、E-828）

・・・66重量部

光カチオン開始剤（旭電化製、SP-172）

・・・5重量部

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン ・・・5重量部

【0158】（比較例6）有機ケイ素化合物：上記シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランを使用しない以外は、実施例6と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0159】（実施例7）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗※

\*後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

※布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000） ・・・34重量部

脂環式エポキシ樹脂

：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート

（ダイセル化学社製、セロキサイド2081） ・・・10重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）

・・・66重量部

光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

（旭電化製、SP-170） ・・・5重量部

シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

・・・3重量部

【0160】（比較例7）有機ケイ素化合物：上記シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用しない以外は、実施例7と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0161】（実施例8）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗★

★布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

・・・34重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）

・・・66重量部

光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

（旭電化製、SP-170） ・・・5重量部

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：β-（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン

・・・0.1重量部

【0162】（比較例8）有機ケイ素化合物：上記シランカップリング剤：β-（3、4-エポキシシクロヘキ

シル）エチルトリメトキシシランを使用しない以外は、実施例8と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従

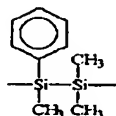
い、評価した結果を表 1 に示した。

【0163】（実施例 9）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて  $1 \text{ J/cm}^2$  照射後、アフターキュア硬化条件：  $150^\circ \text{C}$  30 分で接着 \*

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
（ダイセル化学社製、セロキサイド 3000）・・・34 重量部  
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
・・・66 重量部  
光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
（旭電化製、SP-170）・・・5 重量部  
有機ケイ素化合物：ポリシラン 平均分子量 3000  
（下記式 4 の構成（骨格）を有する化合物）・・・20 重量部

【0164】

【化 4】



・・・(4)

【0165】（比較例 9）有機ケイ素化合物：上記ポリシランを使用しない以外は、実施例 9 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
（ダイセル化学社製、セロキサイド 3000）・・・34 重量部  
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
・・・66 重量部  
光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
（旭電化製、SP-170）・・・5 重量部  
有機ケイ素化合物：ポリシラン（実施例 3 と同じ）  
・・・3 重量部  
：シランカップリング剤  
：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  
・・・3 重量部

【0167】（比較例 10）

有機ケイ素化合物：上記実施例 3 で使用したポリシランおよびシランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用しない以外は、実施例 10 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

【0168】（実施例 11）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
（ダイセル化学社製、セロキサイド 3000）・・・34 重量部  
脂環式エポキシ樹脂  
：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート  
（ダイセル化学社製、セロキサイド 2081）・・・10 重量部  
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
・・・66 重量部  
光カチオン開始剤：芳香族ヨードニウム塩系重合開始剤  
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート・・・3 重量部

\*強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは  $12 \text{ J/cm}^2$  照射後、 $150^\circ \text{C}$  加熱 30 分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

※示した。

【0166】（実施例 10）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて  $1 \text{ J/cm}^2$  照射後、アフターキュア硬化条件：  $150^\circ \text{C}$  30 分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは  $12 \text{ J/cm}^2$  照射後、 $150^\circ \text{C}$  加熱 30 分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン …… 5重量部

【0169】（比較例11）紫外線硬化型接着剤（セメダイン製、Y-877）を使用して、実施例11と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>とした。

【0170】（実施例12）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗

\*布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製、セロキサイド2021）

…… 34重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、YL980）

…… 66重量部

光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

（旭電化製、SP-172） …… 5重量部

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン

…… 5重量部

【0171】（比較例12）紫外線硬化型接着剤（協立産業製、WR8120T3）を使用して、実施例12と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>とした。

【0172】（実施例13）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗

※布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000） …… 34重量部

脂環式エポキシ樹脂

：ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート

（ダイセル化学社製、セロキサイド2081） …… 10重量部

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）

…… 56重量部

光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

（旭電化製、SP-170） …… 0.1重量部

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン …… 5重量部

【0173】（比較例13）芳香族スルホニウム塩系重合開始剤：旭電化製、SP-170を使用しない以外は、実施例13と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0174】（実施例14）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup> 照射

後、アフターキュア硬化条件：150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup> 照射後、150°C 加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000） …… 30重量部

脂環式エポキシ樹脂

：ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート

（ダイセル化学社製、セロキサイド2081） …… 20重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ、YL980）

…… 50重量部



有機金属化合物：トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム

・・・2重量部

有機ケイ素化合物：（*o*-ニトロベンジルオキシ）トリフェニルシラン

・・・4重量部

【0175】（比較例14）

有機金属化合物：トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム2重量部のみを使用する以外は、実施例14と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0176】（実施例15）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗※

\*布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件：150°C30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12J/cm<sup>2</sup>照射後、150°C加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・40重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ、エピコート828）

・・・60重量部

有機金属化合物：トリス（エチルアセチルアセトナト）アルミニウム

・・・2重量部

有機ケイ素化合物：（*o*-ニトロベンジルオキシ）トリフェニルシラン

・・・6重量部

【0177】（比較例15）有機金属化合物：トリス（エチルアセチルアセトナト）アルミニウム2重量部のみを使用する以外は、実施例15と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

【0178】（実施例16）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗※

※布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件：150°C30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12J/cm<sup>2</sup>照射後、150°C加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・34重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ、YL980）

・・・33重量部

固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2510）

・・・33重量部

光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

（旭電化製SP-170）・・・5重量部

有機ケイ素化合物：シランカップリング剤

：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン・・・5重量部

【0179】（比較例16）紫外線硬化型接着剤（協立産業製、WR8120T3）を使用して、実施例16と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は3J/cm<sup>2</sup>とした。

【0180】（実施例17）下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗

布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件：150°C30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12J/cm<sup>2</sup>照射後、150°C加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

（ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・34重量部

脂環式エポキシ樹脂

：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート

（ダイセル化学社製、セロキサイド2081）・・・10重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）

・・・33重量部

固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成製、YD-017)

・・・33重量部

光カチオン開始剤: 芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

(旭電化製、SP-170)

・・・5重量部

有機ケイ素化合物: シランカップリング剤

:  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

・・・5重量部

【0181】(比較例17) 紫外線硬化型接着剤(セメダイン製、Y-877)を使用して、実施例17と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>とした。

【0182】(実施例18) 下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗\*

\*布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件: 150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup>照射後、150°C加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂: メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

(ダイセル化学社製、セロキサイド3000)

・・・34重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭電化製、KRM2410)

・・・66重量部

光カチオン開始剤: 芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

(旭電化製、SP-170)

・・・5重量部

光増感剤(ベンゾフェノン)

・・・1重量部

有機ケイ素化合物: シランカップリング剤

:  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

・・・5重量部

【0183】(比較例18) 紫外線硬化型接着剤(スリボン製、TB3018)を使用して、実施例18と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は4.5 J/cm<sup>2</sup>とした。

【0184】(実施例19) 下記組成の材料を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをガラス面上に塗※

※布し、貼り合わせ、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件: 150°C 30分で接着強度試験サンプルを作製した。なお、硬化収縮率用サンプルは12 J/cm<sup>2</sup>照射後、150°C加熱30分で完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対して、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂: メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド

(ダイセル化学社製、セロキサイド3000)

・・・30重量部

脂環式エポキシ樹脂

: ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート

(ダイセル化学社製、セロキサイド2081)

・・・10重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ、エピコート828)

・・・40重量部

固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭電化製、KRM2510)

・・・20重量部

ポリオール(UCC社製、TONE301)

・・・20重量部

光カチオン開始剤: 芳香族スルホニウム塩系重合開始剤

(旭電化製、SP-170)

・・・5重量部

光増感剤(旭電化製: SP-100)

・・・1重量部

有機ケイ素化合物: シランカップリング剤

:  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

・・・5重量部

【0185】(比較例19) 紫外線硬化型接着剤(セメダイン製、Y-878-1)を使用して、実施例19と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>とした。

【0186】(実施例20) 下記組成の材料を攪拌混合

50 完全硬化したものを使用した。これらサンプルに対し

て、前記評価方法に従い、評価した結果を表1に示した。

脂環式エポキシ樹脂：メチル化ビニルシクロヘキセンオキサイド  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド3000）・・・34重量部  
 脂環式エポキシ樹脂  
 ：ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチレン）アジペート  
 （ダイセル化学社製、セロキサイド2081）・・・10重量部  
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2410）  
 ・・・33重量部  
 固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化製、KRM2510）  
 ・・・33重量部  
 光カチオン開始剤：芳香族スルホニウム塩系重合開始剤  
 （旭電化製、SP-170）・・・5重量部  
 光増感剤（ベンゾフェノン）・・・1重量部  
 イオン捕捉剤（東亜合成社製、IXE-600）・・・3重量部  
 有機ケイ素化合物：シランカップリング剤  
 ：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン・・・5重量部

【0187】（比較例20）紫外線硬化型接着剤（スリ \*cm<sup>2</sup> とした。

ーボンド製、TB3014C）を使用して、実施例20 【0188】

と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価 【表1】

した結果を表1に示した。なお、接着硬化条件は2J/\*20

	硬化性 (目視)	接着性 (圧縮せん断強度)	接着信頼性 (圧縮せん断強度)	硬化収縮率 (%)
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○
実施例17	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○
実施例19	○	○	○	○
実施例20	○	○	○	○
比較例1	○	×	×	○
比較例2	○	△	△	○
比較例3	○	△	×	○
比較例4	○	×	×	○
比較例5	○	×	×	○
比較例6	○	×	×	○
比較例7	○	×	×	○
比較例8	○	×	×	○
比較例9	○	×	×	○
比較例10	○	×	×	○
比較例11	△	△	△	×
比較例12	○	△	×	○
比較例13	×	×	×	×
比較例14	×	×	×	×
比較例16	×	×	×	×
比較例16	○	△	×	○
比較例17	△	△	△	×
比較例18	○	△	×	○
比較例19	△	×	×	△
比較例20	△	△	△	×

【0189】＜光硬化型表示素子用シール剤＞以下において、「部」と「%」は、重量基準である。特にプラス

チックフィルム液晶表示素子について、シール剤および液晶表示素子を以下のような試験で評価した。

## 【0190】(シール剤評価方法)

(i) 接着性: 100  $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを、7  $\mu$ m厚でシール剤により接着し、20 mm/minの速度でピール強度を測定した。

○: 200 g/cm以上

△: 100~200 g/cm

×: 100 g/cm以下

(ii) 接着信頼性: 上記接着したサンプルを60°C-90%RHおよび85°Cの環境保存テストを100時間実施後、剥離試験(ピール強度測定)を行った。両試験ともに満たすことを判断基準とした。

○: 200 g/cm以上

△: 100~200 g/cm

×: 100 g/cm以下

(iii) 耐液晶性: 膨潤度、消費電流値が全て下記の条件を満足するものを○とし、いずれか1つでも満足しないものを×とした。

膨潤度: 液晶中の浸漬テストでシール剤の重量変化が10重量%以下

消費電流値: 60°C-90%RHの環境保存テストを100時間実施後、消費電流値が初期値の1.5倍以下

(iv) 印刷性: 連続印刷性が良好なものを○とする。

(v) 染み出し(滲み): 接着硬化後、シールパターン直進性の良好なものを○とする。

## 【0191】(シール剤混練方法および液晶セル作製方\*)

脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学社製、セロキサイド2021)

ビスフェノール型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ社製、エピコート828)

光カチオン開始剤: 芳香族ヨードニウム塩系重合開始剤

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート...3重量部

イオン捕捉剤(東亜合成社製、IXE-600)

...3重量部

【0193】(比較例21) 紫外線硬化型シリコン系接着剤(スリーボンド製、TB3161)を使用して、実施例21と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表2に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>のみとした。

## 【0194】(実施例22) 下記組成の材料を攪拌混合※

脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学社製、セロキサイド2081)

ビスフェノール型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ社製、エピコート806)

光カチオン開始剤(スルホニウム塩)(旭電化製、SP-170)

イオン捕捉剤(東亜合成社製、IXE-600)

【0195】(比較例22) 紫外線硬化型接着剤(セメダイン製、Y-877)を使用して、実施例22と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表2に示した。なお、接着硬化条件は3 J/cm<sup>2</sup>のみとした。

\*法) 各成分をヘンシェルミキサーで混合し、セラミック製三本ロールにて充填剤および硬化剤の粒径が5  $\mu$ m以下になるまで混練し、シール剤を得た。ITO透明電極の形成されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム基板を、ポリイミド系配向剤を用いて配向処理し、その外周部にシール剤をシール部パターンに印刷し、所定温度、所定時間プレキュアし、室温まで冷却した。ついで、この基板に同様に配向処理したPETフィルム基板をギャップ剤を介して重ね合わせ、エアバッグにて圧着した後、紫外線照射してシール剤を硬化せしめて両基板を接着し、必要であれば、その後アフタキュアし、完全硬化接着させ、液晶としてLixion6220(チッソ(株)製)およびZLI-1565(メルク社製)(カイラルネマチック液晶C-15, 0.5wt%含有)あるいは液晶としてLixion6200(チッソ(株)製)およびZLI-1800, 000(メルク社製)(カイラルネマチック液晶C-15, 0.5wt%含有)を封入して液晶セルを作製した。

【0192】(実施例21) 下記組成の材料を攪拌混合し、光硬化型シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件: 120°C 1時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製した。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表2に示した。

...30重量部

...70重量部

※し、光硬化型シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件: 100°C 1時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製した。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表2に示した。

...50重量部

...50重量部

...5重量部

...3重量部

【0196】(実施例23) 下記組成の材料を攪拌混合し、光硬化型シール剤を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて1 J/cm<sup>2</sup>照射後、アフターキュア硬化条件: 100°C 1時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製し

た。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表 1 に示した。

脂環式エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、セロキサイド 2021)

・・・ 10 重量部

固形エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、IL-コート 1001)

・・・ 33 重量部

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、YL980)

・・・ 33 重量部

反応性希釈剤 (ダイセル化学社製、セロキサイド 3000)

・・・ 34 重量部

光カチオン開始剤 (旭電化製、SP-170)

・・・ 5 重量部

イオン捕捉剤 (東亜合成社製、IXE-600)

・・・ 4 重量部

【0197】 (比較例 23) 紫外線硬化型接着剤 (協立産業製、WR8120T3) を使用して、実施例 23 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。なお、接着硬化条件は  $3 \text{ J} / \text{cm}^2$  のみとした。

\* し、エポキシ樹脂組成物 (シール剤) を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射後、アフターキュア硬化条件:  $120^\circ \text{C}$  1 時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製した。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。

【0198】 (実施例 24) 下記組成の材料を攪拌混合 \*

脂環式可撓性エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、セロキサイド 2081)

・・・ 30 重量部

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、YL980)

・・・ 70 重量部

光カチオン開始剤 (旭電化製、SP-170)

・・・ 5 重量部

光増感剤 (ベンゾフェノン)

・・・ 1 重量部

イオン捕捉剤 (東亜合成社製、IXE-600)

・・・ 15 重量部

【0199】 (比較例 24) 紫外線硬化型接着剤 (セメダイン製、Y-878-1) を使用して、実施例 24 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。なお、接着硬化条件は  $3 \text{ J} / \text{cm}^2$  のみとした。

※ し、エポキシ樹脂組成物を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射後、アフターキュア硬化条件:  $100^\circ \text{C}$  1 時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製した。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。

【0200】 (実施例 25) 下記組成の材料を攪拌混合 ※

脂環式可撓性エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、セロキサイド 2081)

・・・ 20 重量部

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、YL980)

・・・ 60 重量部

反応性希釈剤 (ダイセル化学社製、セロキサイド 3000)

・・・ 20 重量部

光カチオン開始剤 (旭電化製、SP-170)

・・・ 5 重量部

イオン捕捉剤 (東亜合成社製、IXE-600)

・・・ 15 重量部

ポリオール (UCC 社製、TONE 301)

・・・ 20 重量部

シランカップリング剤 (信越シリコン社製: KBM403)

・・・ 3 重量部

【0201】 (比較例 25) 紫外線硬化型接着剤 (スリーボンド製、TB3018) を使用して、実施例 25 と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。なお、接着硬化条件は  $4.5 \text{ J} / \text{cm}^2$  のみとした。

し、エポキシ樹脂組成物を得た。このシール剤を用い、前記セル作製方法にしたがい、高圧水銀灯にて  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  照射後、アフターキュア硬化条件:  $120^\circ \text{C}$  5 時間で接着強度試験サンプルおよび空液晶セルを作製した。この空液晶セルに対して、前記シール剤評価方法に従い、評価した結果を表 2 に示した。

【0202】 (実施例 26) 下記組成の材料を攪拌混合

脂環式可撓性エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製、セロキサイド 2081)

・・・ 10 重量部

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、YL980)

・・・ 66 重量部

反応性希釈剤（ダイセル化学社製、セロキサイド 3000）

・・・34 重量部

光カチオン開始剤（旭電化製、SP-170）

・・・5 重量部

イオン捕捉剤（東亜合成社製、IXE-600）

・・・15 重量部

有機ケイ素化合物：ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ジフェニルシラン

・・・5 重量部

【0203】（比較例 26）紫外線硬化型接着剤（スリ \*cm<sup>2</sup> とした。

ーボンド製、TB3014C）を使用して、実施例 26

【0204】

と同様にサンプルを作製し、前記評価方法に従い、評価

【表 2】

した結果を表 2 に示した。なお、接着硬化条件は 2 J / \* 10

	接着性	接着信頼性	耐液晶性	印刷性	染み出し
実施例 21	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○
比較例 21	○	×	×	×	○
比較例 22	△	×	×	○	○
比較例 23	○	△	×	○	○
比較例 24	△	×	×	○	○
比較例 25	○	△	×	○	○
比較例 26	○	△	×	×	○

【0205】（実施例 27～31）実施例 27～31

は、それぞれ前記実施例 21～26 で作製した空液晶セルに、液晶（Lixon 6200（チッソ（株）製）および ZLI-1800, 000（メルク社製）（カイラルネマチック液晶 C-15, 0.5wt% 含有））封入して、液晶セルを作製した。また、これらの液晶セルに対して、85℃ および 60℃ -90%RH の環境保存テストを 500 時間行ったところ、その経過後も耐液晶性、接着信頼性は良好であった。結果を表 3 に○で示す。

※は、それぞれ前記比較例 21～26 で作製した空液晶セルに、実施例 27 と同様にして液晶セルを作製し、環境保存テストも行った。このテストの結果、耐液晶性、接着信頼性が良好であったものを表 3 に○で示す。また、やや不良であったものを△、不良であったものを×で示す。表 3 に示すように、85℃ および 60℃ -90%RH の環境保存テストを 500 時間実施した後の液晶パネルには、剥離が生じたり、電流を測定することはできないものもあった。

【0207】

【0206】（比較例 27～31）比較例 27～31

※ 【表 3】

	85℃、500h 接着信頼性	85℃、500h 耐液晶性	60℃ -90%RH、 500h、接着信頼性	60℃ -90%RH、 500h、耐液晶性
実施例 21	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○
比較例 21	×	×	×	×
比較例 22	△	×	×	×
比較例 23	○	×	△	×
比較例 24	△	×	×	×
比較例 25	○	×	△	×
比較例 26	○	×	△	×

【0208】

【発明の効果】本発明は、低硬化収縮性で、硬化性が良好で、接着強度が高く、特に光硬化型接着剤として好適に用いられる光硬化型エポキシ樹脂組成物（光硬化型表示素子用シール剤）を提供することができ、特に接着位置ずれ抑制や精度の良い光硬化接着に対応できる。

【0209】本発明によれば、エポキシ樹脂として脂環 50

式エポキシ樹脂およびビスフェノール型エポキシ樹脂、光硬化剤として光カチオン重合開始剤、添加剤として有機ケイ素化合物を少なくとも含有することで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0210】また、有機ケイ素化合物が光照射および／または加熱および／または加水分解によってシラノール

基を生成する化合物であることで硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0211】また、シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がポリシランであることで、硬化性、反応性を向上させ、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特にこれらポリシランが酸化される際に酸素等を取り込み、その体積が膨張するため、硬化に伴う収縮率を更に低減させることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0212】また、シラノール基を生成する有機ケイ素化合物がペルオキシシリル基および／または $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物を含有することで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特にこのペルオキシシリル基および／または $\alpha$ -ケトシリル基を有するケイ素化合物を用いると光照射によるシラノール基の生成が高く、より硬化性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0213】また、有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特にシラノール基による硬化性向上、特にガラス部材等に対する接着性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0214】また、シランカップリング剤が反応基として、エポキシ基を含有する化合物であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特にエポキシ樹脂組成物の場合、硬化物とのなじみが良く、接着強度を高くすることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0215】また、シランカップリング剤が $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランあるいは $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランであることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特にこれらは光カチオン重合性が高く、硬化性良好で、ガラス部材等への接着性向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0216】また、有機ケイ素化合物がシランカップリング剤であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部添加されていることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特に0.1-10重量部添加することで、硬化反応性および接着性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0217】また、有機ケイ素化合物がポリシランであり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-20重量部添加されていることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特に0.1-20重量部添加することで、硬化反応性向上および収縮率低減させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0218】また、シランカップリング剤とポリシランの両者を含むことで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特に光照射後の熱硬化接着性向上、収縮性低減に効果のある光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0219】また、光カチオン重合開始剤がオニウム塩であることで、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0220】また、光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であることで、特に300nm以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0221】また、光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩であり、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1-10重量部添加されていることで、紫外線硬化性に優れ、硬化性、反応性を向上させ、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。特に0.1-20重量部添加することで、硬化反応性良好で、光照射後の熱反応性も良好で、収縮率低減し得る光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0222】また、光カチオン重合開始剤がシラノール基を生成する有機ケイ素化合物と有機金属化合物の複合触媒であることで、特に金属等の腐食性を抑制し、硬化性、反応性の良好な、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0223】また、有機金属化合物がアルミニウム化合物であることで、特に金属等の腐食性を抑制し、硬化性、反応性の良好な、低硬化収縮性で、接着強度が高い光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0224】また、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることで、特に低硬化収縮性で、接着強度が高く、粘度調整の可能な光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0225】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくともビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、液状



ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と固形または半固形ビスフェノール A 型エポキシ樹脂であることで、特に硬化性、反応性を向上させ、接着強度も高く、低硬化収縮性である光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0226】また、光増感剤を少なくとも含有することで、硬化性、反応性を向上させる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0227】光硬化型エポキシ樹脂組成物にポリオール化合物を添加することで、硬化速度の調整や可撓性が高くなることより接着強度を向上させることができる光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0228】また、イオン捕捉剤を少なくとも含有することで、硬化物中のイオン性物質を抑制でき、金属等の腐食抑制効果のある光硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【0229】また、本発明によれば、作業性の良好な、表示素子（有機 EL 素子や液晶表示素子等）、特に液晶表示素子のガラス基板、更にプラスチックフィルム基板に対して、接着強度に優れ、基板の熱変化に対する追従性、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。つまり、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤として光カチオン重合開始剤、および少なくともイオン捕捉剤を含有することで、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

【0230】また、光カチオン重合開始剤が少なくとも

芳香族スルホニウム塩であることで、特に 300 nm 以上の長波長域にも紫外線吸収特性を有することから、紫外線硬化性に優れ、接着性の良好な、化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

【0231】また、脂環式エポキシ樹脂および／またはビスフェノール型エポキシ樹脂が少なくとも固形または半固形エポキシ樹脂であることで、部材間の密着・密封性を高め、特に接着強度を向上させた化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

【0232】また、光増感剤を添加することで、特に硬化性、反応性を向上させ、接着性の良好な化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

【0233】また、ポリオール化合物を添加することで、硬化速度の調整や可撓性を高くすることができ、より接着強度を向上させることができ、その中でも特にプラスチックフィルム基板への接着性を向上させる、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

【0234】また、有機ケイ素化合物を添加することで、特に硬化を促進させることができ、更に部材間の密着・密封性を高めることができ、その中でも特にガラス基板への接着性を向上させる、水分、熱等に対する物理的・化学的・電気的安定性の良好な、信頼性の高い表示素子に用いられる光硬化型シール剤を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

G 0 2 F 1/1339

識別記号

5 0 5

F I

G 0 2 F 1/1339

テームコード（参考）

5 0 5

F ターム(参考) 2H089 MA03Y NA44 PA16 PA19  
QA12 TA01 TA06  
4H017 AA04 AA31 AB08 AB15 AC08  
AD02 AD06 AE05  
4J002 CD021 CD051 CD061 CF003  
CF193 CG003 CP012 EC048  
EC058 EC076 EE038 EU038  
EV296 EV308 EW046 EX017  
EX037 EX067 EZ006 FD146  
FD152 FD157 FD209  
4J036 AD08 AD21 AF06 AJ08 DB02  
DB03 DB28 DC39 FA12 FA13  
FB11 FB16 GA01 GA03 GA07  
GA08 GA16 GA17 GA28 JA07